Elektrolytische Reduktion

von

Carbonsäuren und Carbonsäureestern.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfasst und der

hohen philosophischen Fakultät

der

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

am 6. März 1905

von

Gustav Friederichs

aus

Frankfurt a/M.

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

Würzburg

C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei

1905.

Meinen

lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor *J. Tafel* vom 1. Februar 1903 bis Ende Oktober 1904 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es ist für mich eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer

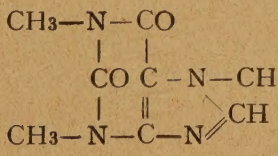
Herrn Professor Dr. J. Tafel

für die während der Ausführung der Arbeit gewährte Unterstützung und freundliche Belehrung vielmals herzlich zu danken.

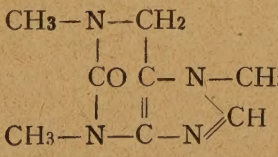
Einleitung.

Durch Herrn Professor *Tafel* und seine Schüler wurden eine ganze Reihe sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, welche bis dahin einer Reduktion durch die gebräuchlichen chemischen Reduktionsmittel widerstanden hatten oder doch nur schwer reduzierbar waren, durch elektrolytischen Wasserstoff, welcher auf dieselben in schwefelsaurer Lösung einwirkte, reduziert.

Es handelte sich hierbei z. B. um die Reduktion von Caffeïn [1])

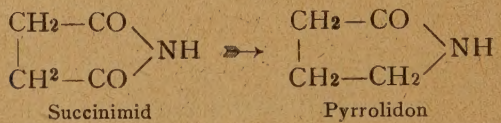


zu Desoxycaffeïn:

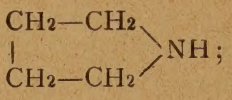


[1]) B. 32 68.

des Xanthins zu Desoxyxanthin[1]); ferner um die Reduktion der Barbitursäure[2]) zu Hydrouracil und Trimethylenharnstoff, dann des Succinimids[3]) zu Pyrrolidon und Pyrrolidin



Succinimid Pyrrolidon



Pyrrodilin

des Kamphersäureimids[4]) zu Kamphidon und Kamphidin.

Bei diesen Reduktionen griff der nascierende Wasserstoff immer an der Carbonylgruppe an und ersetzte deren Sauerstoff. Es war interessant zu untersuchen, ob die Carbonylgruppe auch elektrolytisch reduzierbar ist, wenn sie einer freien Carboxylgruppe angehört und ich habe daher das Tafelsche Reduktionsverfahren auf Säuren und im Weiteren auch auf Säureester angewendet.

---

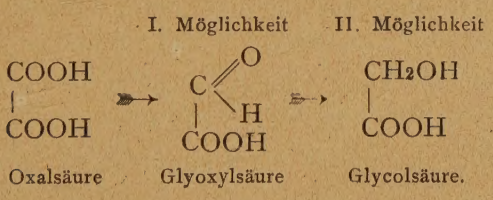
[1]) B. 34. 1165.
[2]) B. 33. 3383.
[3]) B. 33. 2225.
[4]) B. 34. 3274

Allgemeiner Teil.

Zuerst stellte ich Versuche an, Oxalsäure zu reduzieren; dieselben zeigten, dass sich diese Säure sehr gut nach der Tafelschen Methode reduzieren lässt.

Bei dieser Säure ist durch Reduktion die Bildung verschiedener Körper theoretisch möglich.

Es kann die eine Carboxylgruppe allein angegriffen werden und entweder zu einer Aldehyd- oder einer Alkoholgruppe reduziert werden. Es würde dann Glyoxylsäure resp. Glycolsäure entstehen.



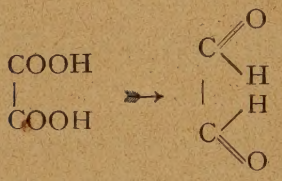
Es könnten aber auch beide Carboxylgruppen durch die Reduktion angegriffen werden. In diesem Falle besteht die Möglichkeit, dass

I. beide Carboxylgruppen zu Aldehydgruppen reduziert würden, sodass Glyoxal entstehen würde,

II. beide Carboxylgruppen sich in Alkoholgruppen umwandeln würden unter Bildung von Glycol,

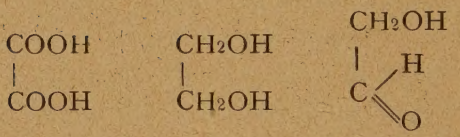
III. dass die eine Gruppe zu einer Aldehyd-, die andere zu einer Alkoholgruppe reduziert würde, sodass sich Glycolylaldehyd bilden würde.

III. Möglichkeit



Oxalsäure Glyoxal

IV. Möglichkeit V. Möglichkeit



Oxalsäure Glycol Glycolylaldehyd.

Versuche, die Oxalsäure mittelst elektrolytischen Wasserstoffes zu reduzieren, sind schon verschiedentlich angestellt worden. So versuchten *Avery* und *Dales*[1]) die Oxalsäure zu reduzieren.

Sie verwandten als Kathode einen Eisenbecher, als Anode Platin und liessen den elektrischen Strom auf eine wässerige Lösung von Oxalsäure einwirken.

Da sie keine Kühlung anwandten, erhitzte sich die Flüssigkeit bis fast zum Sieden. Aus der wässerigen Lösung isolierten sie durch Neutralisation mit Calciumhydrat und Eindampfen glycolsauren Kalk.

---

[1]) B. 32. 2237 [1899].

Es hatte sich also bei dieser Versuchsanordnung aus Oxalsäure Glycolsäure gebildet.

Auch von *Balbiano*[1]) und *Alessi* wurde die Oxalsäure auf elektrolytischem Wege reduziert, und zwar mit dem gleichen Resultat, wie das von *Avery* und *Dales* erzielte, nämlich Bildung von Glycolsäure.

Bei meinen Reduktionsversuchen mit Oxalsäure wurde die Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure und niederer Temperatur elektrolysiert und zeigte es sich, dass dieselbe bei dieser Behandlungsweise 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und glatt in Glyoxylsäure übergeht.

Ich versuchte dann andere Dicarbonsäuren zu reduzieren, in der Voraussetzung, dass sich auch bei ihnen die Carboxylgruppe zu einer Aldehydgruppe würde reduzieren lassen. Aber weder bei Malonsäure und bei Bernsteinsäure, den Homologen der Oxaläsure, noch bei Weinsäure trat Reduktion ein. Dieselbe bleibt bei diesen ebenso aus, wie bei den einfachen Monocarbonsäuren.

Die Brenztraubensäure war der Reduktion in schwefelsaurer Lösung wieder zugänglich; jedoch verlief die Reduktion nicht in dem gewünschten Sinne, so dass die Carboxylgruppe zu einer Aldehyd- oder Alkoholgruppe reduziert wurde, sondern der elektrolytische Wasserstoff greift die Carboxylgruppe in diesem Falle gar nicht an. Er verwandelt vielmehr wie andere Reduktionsmittel die Ketogruppe in eine Alkoholgruppe, sodass aus Brenztraubensäure Milchsäure entsteht.

---

[1]) Gazz. chim. 1882 190.

Im Gegensatz zum Verhalten der freien Dicarbonsäuren, von denen, wie erwähnt, nur die Oxalsäure reduzierbar ist, fand ich, dass sich eine ganze Reihe von Carbonsäureestern elektrolytisch reduzieren lassen.

Und zwar zeigte sich, dass die mit der Carboxäthylgruppe verbundenen Gruppen einen unverkennbaren Einfluss auf die Reduzierbarkeit der entsprechenden Ester ausüben.

So fand ich, dass bei Essigester, Cyanessigester und Phenylessigester keine Reduktion stattfindet. Die Methylgruppe verleiht also der Carboxäthylgruppe keine Reduzierbarkeit, auch nicht wenn eines ihrer Wasserstoffatome durch eine Cyan- oder Phenylgruppe ersetzt ist.

Ist an die Carboxäthylgruppe ein Wasserstoffatom gebunden, wie das beim Ameisensäureester der Fall ist, so ist Reduktion wahrnehmbar; jedoch ist die Reduzierbarkeit nur sehr gering.

Ebenso ist dieselbe sehr gering beim Bernsteinsäureester und beim Weinsäureester. Bei dem Bernsteinsäureester

$$\begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array}$$

kann man annehmen, dass ein Wasserstoffatom des Essigesters durch die Gruppe $COOC_2H_5-CH_2-$ ersetzt ist und der Weinsäureester lässt sich auffassen als Essigester, in dem ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe, ein zweites durch die Gruppe:

$COOC_2H_5—CHOH—$ ersetzt ist. Wir sehen also, dass die Gruppen

$$COOC_2H_5—CH_2— \text{ resp.}$$
$$COOC_2H_5—CH—OH—$$

wenn sie an die Stelle eines Wasserstoffatomes des Essigesters getreten sind, der Carboxäthylgruppe Reduzierbarkeit verleihen.

Tritt an Stelle der Methylgruppe des Essigesters eine zweite Carboxäthylgruppe, so haben wir den Oxalester und bemerken beim Versuch denselben zu reduzieren, dass derselbe sich ausgezeichnet reduzieren lässt. Eine zweite Carboxäthylgruppe verleiht mithin einer anderen mit der sie direkt verbunden ist, starke Reduzierbarkeit.

Dagegen nimmt die Reduktionsfähigkeit ab, wenn die Carboxäthylgruppen nicht direkt mit einander verbunden, sondern durch andere Gruppen getrennt sind.

Den Beweis hierfür liefert der Malonsäureester und der schon oben erwähnte Bernsteinsäureester. Bei ersterem ist eine, bei letzterem sind zwei CH_2—gruppen zwischen die beiden Carboxäthylgruppen getreten; die Reduktionsfähigkeit dieser beiden Ester war nicht mehr so gross, wie diejenige des Oxalesters und zwar nimmt die Reduzierbarkeit mit der Entfernung der beiden Carboxäthylgruppen von einander ab.

Ebenso wie die zweite Carboxäthylgruppe scheint auch eine Acetylgruppe der Carboxäthylgruppe Reduzierbarkeit zu verleihen; denn der

Acetessigester lässt sich gut reduzieren. Der Wasserstoffverbrauch bei demselben beträgt sechs Atome pro Molekül, was darauf schliessen lässt, dass bei ihm nicht nur die Carboxäthylgruppe sondern auch die Ketongruppe durch die Reduktion angegriffen wird.

Beim Oxalessigester und Benzoylessigester betrug der Wasserstoffverbrauch zwei Atome pro Molekül, sodass wahrscheinlich nur die Ketongruppe reduziert wird.

Der Benzolkern erzeugt Reduzierbarkeit nur dann, wenn er direkt mit der Carboxäthylgruppe verbunden ist. Den Beweis hierfür liefert der Unterschied, den man bei Reduktion des Benzoësäureesters und des Phenylessigesters bemerkt. Denn während ersterer sehr gut reduzierbar ist, lässt sich der Phenylessigester, bei dem Benzolkern und Carboxäthylgruppe durch eine CH_2-gruppe getrennt sind, wie schon früher erwähnt, überhaupt nicht reduzieren.

Die Cyangruppe scheint keinen Einfluss auf die Reduzierbarkeit der Carboxäthylgruppe auszuüben. Der Cyanameisensäurrester wird zwar glatt unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff angegriffen. In der, ammonikalische Silberlösung kräftig reduzierenden, Flüssigkeit sind jedoch reichliche Mengen Blausäure nachzuweisen, was zu der Annahme berechtigt, dass ausser der Reduktion eine Spaltung in Cyanwasserstoff und Ameisensäureester eingetreten ist.

Der Cyanessigester wird, wie schon oben erwähnt, überhaupt nicht angegriffen.

Nachdem durch diese Versuche offenkundig bewiesen war, dass die mit der Carboxäthylgruppe verbundene Gruppe einen beträchtlichen Einfluss auf die Reduzierbarkeit ausübe, lag die Vermutung nahe, es möchte eine Kohlenstoffdoppelbindung einen ähnlichen Einfluss auf die Reduktionsfähigkeit haben.

Dahingehende Versuche mit Carbonsäureestern, die Doppelbindung besitzen, zeigten, dass dieselben, bei dem Versuche sie nach der Tafelschen Methode zu reduzieren, einfach Wasserstoff addieren und in die entsprechenden gesättigten Verbindungen übergehen.

So lieferte Zimmtsäureester Hydrozimmtsäureester und Maleïnsäureester ging in Bernsteinsäureester über.

Der Phtalsäureester liess sich sehr gut reduzieren. Nach dem bisher Gesagten war dies vorauszusehen. Denn der Phtalsäureester kann aufgefasst werden als ein Benzoësäureester, bei welchem ein Wasserstoffatom durch eine Carboxäthylgruppe ersetzt ist. Nun ist ja nicht nur Benzoësäureester der elektrolytischen Reduktion zugänglich, sondern die Reduktionsfähigkeit wird durch Eintritt einer Carboxäthylgruppe günstig beeinflusst. Die Reduzierbarkeit des Phtalsäureesters war also eine Bestätigung des bisher Gesagten.

Bei meiner Arbeit beschränkte ich mich darauf, aus dem Verbrauch an Wasserstoff, den ich nach einem von Professor *Tafel* ausgearbeiteten Verfahren[1]) feststellte, auf die grössere oder geringere

[1]) B. 33. 2209 [1900].

Reduzierbarkeit der Ester Schlüsse zu ziehen. Nur bei der Oxalsäure und einigen Estern ist es mir gelungen, das Reduktionsprodukt zu isolieren.

Beim Benzoësäureäthylester, der bei der Reduktion vier Wasserstoffatome aufnimmt, erhielt ich den Äthyläther des Benzylalkohols, den Äthylbenzyläther und aus dem Benzoësäuremethylester erhielt ich ganz analog den Methylbenzyläther.

Der Phtalsäureester nimmt ebenfalls vier Atome Wasserstoff auf und liefert einen flüssigen Körper mit Aldehydeigenschaften. Aus diesem lässt sich durch Verseifen ein krystallisierter Körper mit saueren Eigenschaften erhalten. Jedenfalls besteht derselbe aus verschiedenen Körpern. Aus diesem Gemisch die verschiedenen Bestandteile zu isolieren, ist mir nicht gelungen.

Bei einigen Estern zeigte sich ein Unterschied in der Reduzierbarkeit, je nachdem man in rein wässeriger Schwefelsäure oder in verdünnt alkoholischer Schwefelsäure arbeitete.

So verbrauchte der Oxalester in wässeriger Lösung vier, in alkoholischer Lösung nur zwei Atome Wasserstoff pro Molekül.

Beim Malonsäureester schwankten die Resultate zwischen zwei und vier Atomen. Der Bernsteinsäureester wurde in alkoholischer Lösung überhaupt nicht reduziert, während er in wässeriger Lösung zwischen zwei und drei Atomen Wasserstoff verbrauchte.

Experimenteller Teil.

Reduktionsapparat.

Zur Anwendung kam bei den folgenden Reduktionsversuchen an Bleikathoden ein Verfahren, das Herr Professor *Tafel* ausgearbeitet hat und das von demselben bereits ausführlich beschrieben wurde.[1]) Der zur Verwendung kommende Apparat sei deshalb nur kurz erwähnt.

Die Anode bildet ein Bleibecher, in welchem eine poröse Zelle, die als Kathodenraum dient, steht. Diese ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die mittelste Bohrung führt der Stiel einer walzenförmigen Bleikathode; die anderen Bohrungen enthalten ein Thermometer und ein Gasableitungsrohr. Mittelst dieses letzteren kann der, während der Reduktion entwickelte, Wasserstoff in eine Bürette geleitet und gemessen werden.

Der Anodenraum enthält verdünnte Schwefelsäure. In den Kathodenraum wird die Substanz, welche in Schwefelsäure gelöst wird, gebracht.

[1]) B. 33 2209.

Ein zweiter gleichartiger Apparat enthält im Anoden- und Kathodenraum reine verdünnte Schwefelsäure. Aus der Volumdifferenz der in beiden Apparaten während bestimmter Zeit entwickelten Wasserstoffmengen lässt sich der zur Reduktion der Substanz verbrauchte Wasserstoff berechnen.

I. Reduktion von Säuren.

a. Reduktion der Oxalsäure an Blei.

Da Verunreinigungen der zu reduzierenden Substanz durch Metallsalze die Reduktion an Bleikathoden verhindern oder doch sehr verlangsamen[1]) können, wurde die zur Verwendung kommende Oxalsäure durch Umkrystallisieren aus heisser Salzsäure und nachheriges mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Löslichkeit der Oxalsäure in verdünnter Schwefelsäure ist nur gering. Es lösen sich in 10 ccm 25 prozentiger Schwefelsäure nur 0,5 g krystallisierte Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine Lösung von 1 g Oxalsäure wurde in den Kathodenraum des oben erwähnten Reduktionsapparates gebracht. Die Kathode hatte 10 mm Durchmesser. Als Anodenflüssigkeit wurde 30 prozentige Schwefelsäure verwandt. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung zwischen 10—16° gehalten. Elektrolysiert wurde mit einer Stromstärke von 2,4 Ampère.

---

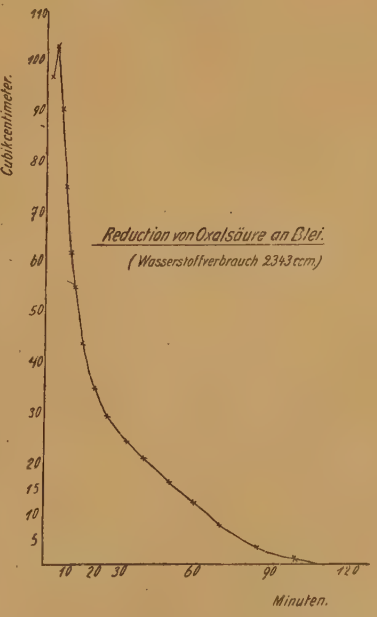
[1]) B. 33. 2211.

Es zeigte sich, dass die Oxalsäure sich unter diesen Bedingungen ausgezeichnet elektroyltisch reduzieren liess. Der maximale Nutzeffekt betrug 61,2 %. — Die Reduktion dauerte 2 Stunden, d. h. nach dieser Zeit war die im Reduktionsapparat entwickelte Wasserstoffmenge genau gleich der, in dem mit reiner Schwefelsäure beschickten Apparat. Es wurde also kein Wasserstoff mehr zur Reduktion verbraucht.

Nimmt man an, dass sich bei der Reduktion Glyoxylsäure bildet, so würden zwei Atome Wasserstoff verbraucht werden nach der Formel:

$$C_2H_2O_4 + 2H = C_2H_2O_3 + H_2O.$$

Theoretisch beanspruchen also 10 g krystallwasser-haltige Oxalsäure 1773 ccm Wasserstoff zur Bildung von Glyoxylsäure. Der tatsächliche Verbrauch betrug an Bleikathoden 2343, war also beträchtlich höher als der berechnete Wert; wahrscheinlich wird die Substanz teilweise noch weiter reduziert. Hieraus würde sich der Mehrverbrauch an Wasserstoff erklären lassen.



Beiliegende Kurve des Wasserstoffverbrauchs gibt ein Bild des Reduktionsverlaufs an Bleikathoden.

Eigenschaften der Reduktionsflüssigkeit.

Die schwefelsaure Reduktionsflüssigkeit zeigt Aldehydeigenschaften: ammoniakalische Silberlösung wird von ihr sofort schon in der Kälte reduziert.

Wird die Schwefelsäure mit Baryumkarbonat genau entfernt, so zeigt die, auf Lackmus sauer reagierende Flüssigkeit, ausser dem Reduktionsvermögen die für Glyoxylsäure charakteristischen Eigenschaften:

1. Mit überschüssigem Kalkwasser gibt sie einen schwerlöslichen Niederschlag.

2. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung erhält man einen gelben Niederschlag von Phenylhydrazinglyoxylsäure.

Um die entstandene Glyoxylsäure isolieren zu können, wurde versucht Oxalsäure in grösserem Massstabe zu reduzieren.

Als Kathode diente ein Bleibecher von 125 mm lichter Weite und 180 mm Höhe. In diesem stand eine poröse Zelle von 75 mm Durchmesser. Die Anode bestand aus einer Bleiröhre und stand in der Tonzelle. Durch dieselbe wurde zur Kühlung Wasser geleitet. Der ganze Apparat wurde in Eiswasser eingehängt.

Angewandt wurden 40 g Oxalsäure, die in 800 ccm 25 % iger Schwefelsäure gelöst waren. Elektrolysiert wurde mit einer Stromstärke von 92 Ampère.

Nach Beendigung der Reduktion wurde die Reduktionsflüssigkeit, um die Schwefelsäure zu entfernen, mit der berechneten Menge Baryumkarbonat versetzt und über Nacht stehen lassen. Sodann wurde

der letzte Rest der Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd genau entfernt und die auf Lackmus sauer reagierende Flüssigkeit bei 12 mm Druck und 40° eingedampft. Es hinterblieb eine syrupdicke Flüssigkeit. Die Menge derselben war jedoch sehr gering, so dass sich also die Hauptmenge der Substanz während der Operationen zu flüchtigen Substanzen zersetzt haben musste.

Reduktion von Oxalsäure an Quecksilberkathoden.

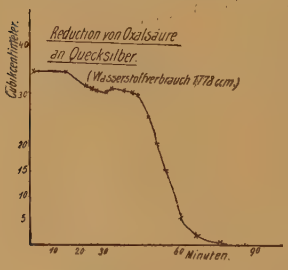
Da dieser Misserfolg der sekundären Wirkung der ziemlich konzentrierten Schwefelsäure auf das primäre Reduktionsprodukt zugeschrieben wurde, habe ich weitere Versuche mit einer verdünnteren Schwefelsäure gemacht, gleichzeitig wurde die Bleikathode durch eine Quecksilberkathode ersetzt, weil es nicht möglich war in der verdünnteren Säure genügende Mengen Oxalsäure von vornherein zu lösen und zur Elektrolyse von Suspensionen Quecksilberkathoden vorzuziehen sind.

Der Apparat ist der von *Tafel* und *Schmitz* beschriebene[1]). Ein Glasbecher von 20 qcm Bodenfläche ist 1 cm hoch mit Quecksilber gefüllt. Der Becher ist mittelst Gummistopfen verschlossen. Dieser hat in der Mitte eine weite Bohrung, durch welche eine poröse Zelle mit abgerundetem Boden luftdicht schliessend in den Kathodenraum eingelassen ist. In der Zelle befindet sich die Anode, welche aus Blei besteht. Entsprechende Bohrungen des Gummistopfens enthalten 1 Thermometer und ein Gasableitungsrohr.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 1902. 282. Figur 93.

Der Wasserstoffverbrauch bei der Reduktion wird auf die gleiche Art ermittelt, wie bei den Versuchen an Bleikathoden.

Der Apparat wurde folgendermassen beschickt. In den Anodenraum kam 30 % ige Schwefelsäure. Sodann wurden 10 g fein zerriebene krystallisierte Oxalsäure ungelöst auf das Quecksilber gebracht und 50 ccm 10 % ige Schwefelsäure hinzugefügt. Durch den Apparat wurde hierauf ein Strom von 5 Ampère geschickt.



Der Reduktionsverlauf wird durch beistehende Kurve veranschaulicht. Der Nutzeffekt beträgt etwa 30 Minuten lang 100 Prozent, fällt dann erst langsam, später rasch bis 1,5 Prozent und dann wieder ganz langsam.

Der Wasserstoffverbrauch für 10 g Substanz beträgt 1778 ccm, während sich für die Bildung von Glyoxylsäure 1773 ccm berechnen.

Isolierung der Glyoxylsäure aus der schwefelsauren Reduktionsflüssigkeit.

Aus der Reduktionsflüssigkeit wurde die Schwefelsäure mit Baryumkarbonat und Barythydrat entfernt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit hinterblieb die Glyoxylsäure als zäher Syrup, der ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduzierte.

In einem anderen Falle wurde die Reduktionsflüssigkeit mit Kaliumkarbonat fast neutralisiert, dann Natriumacetat zugegeben und mit einer konzentrierten

Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin unter Kühlung im Überschuss versetzt. Es schied sich hierbei das Glyoxylsäurephenylhydrazon

$$COOH - CH = N - NH - C_6H_5$$

ab. Nach mehrstündigem Stehen desselben in der Kälte wurde es abgesaugt und nach scharfem Trocknen zwischen Papier gewogen. Die Ausbeute betrug 11,4 g aus 10 g Oxalsäure, entsprach also 87,5 % der Theorie. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 137°, bei welcher Temperatur gleichzeitig Zersetzung erfolgte. In der Literatur wird als Schmelzpunkt des Glyoxylsäurephenylhydrazon 137° angegeben [1]).

Um die abgeschiedenen Krystalle als Phenylhydrazonglyoxylsäure zu identifizieren wurde der Stickstoff direkt im Rohprodukt bestimmt.

0,1995 g Sbst. 30,3 ccm N (22° 753 mm)

Berechnet für $C_8H_8N_2O_2$ 17,1 % N. Gefunden 17,04 %.

Reduktion von Derivaten der Oxalsäure.

Auf die gleiche Weise wie Oxalsäure wurde das Oxamäthan

$$\begin{array}{l} CO\,NH_2 \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array}$$

und die Aethyloxalsäure

$$COOC_2H_5 - COOH$$

an Bleikathoden reduziert.

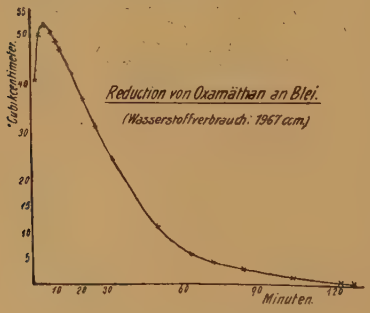
[1]) A. 227, 353.

Das Oxamäthan

war vor der Reduktion durch Destillation gereinigt worden. Es wurden zu jedem Versuch 4 g desselben in 20 ccm 50 %iger Schwefelsäure gelöst.

Anodenflüssigkeit bestand aus 30 %iger Schwefelsäure. Die Kathode hatte einen Durchmesser von 16 mm. Die Stromstärke betrug 2,4 Ampère. Die Temperatur wurde mittelst Eis-Kochsalzgemisch zwischen 0^0 und 5^0 gehalten.

Der Maximal-Nutzeffekt bei der Reduktion betrug 68 Prozent.



Der Wasserstoffverbrauch für 10 g Substanz und 2 Atome Wasserstoff pro Molekül berechnet sich auf 1910 ccm. Der tatsächliche Verbrauch bei verschiedenen Versuchen betrug:

I. 1854 ccm II. 2000 ccm
III. 2015 ccm IV. 1967 ccm.

Behandlung der Reduktionsflüssigkeit.

Nach Beendigung der Reduktion wurde die schwefelsaure Reduktionsflüssigkeit mit 150 ccm Eiswasser versetzt und in der Kälte die zur Ausfällung der Schwefelsäure nötige berechnete Menge Baryumkarbonat zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wurde der letzte noch in der Lösung vorhandene Rest von Schwefelsäure mittelst Barythydrat vollständig entfernt. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum

(16 mm) und einer Temperatur von 30^0—45^0 zur Trockene verdampft. Es blieb eine weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe war in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

Wird die schwefelsaure Reduktionsflüssigkeit, die mit Eiswasser verdünnt wurde, mit Äther ausgeschüttelt, so gibt sie an diesen gar nichts ab.

Versetzt man die etwas ätherhaltige schwefelsaure Lösung sodann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion ohne zu kühlen, so tritt intensive Gelbfärbung ein und bei starkem Erwärmen geht die Farbe in orangerot, später in kirschrot über.

Mit Natronlauge tritt bei der gleichen Behandlung nur langsam eine schwache Gelbfärbung ein.

Die mit NH_3 behandelte rote Lösung reduziert reichliche Mengen Silbernitrat.

Beim Kochen für sich färbt sich die schwefelsaure Lösung nicht; aber, wenn sie einige Zeit gekocht war, zeigt sie das geschilderte Verhalten gegen Ammoniak nicht mehr oder bei kürzerem Kochen in sehr viel schwächerem Maasse. Beim Kochen der saueren Lösung für sich entweichen keine sauer reagierenden Dämpfe.

Bei einer Reduktion in etwas grösserem Massstabe wurden 25 g Oxamäthan in 130 ccm $50^0/_0$iger Schwefelsäure gelöst. Stromstärke 15,5 Ampère. Versuchsdauer 3 Stunden.

Die Schwefelsäure wurde auf die oben beschriebene Weise entfernt und die Flüssigkeit im Vakuum verdampft. Der trockene Rückstand wog 15g.

Eine wässerige Lösung der zurückgebliebenen Krystallkrusten zeigt folgende Reaktionen:

I. Ammoniakalische Silberlösung wird von ihr reduziert.

II. Mit Kalkwasser im Überschuss versetzt erhält man eine Fällung.

III. Mit Phenylhydrazin erhält man einen gelben Niederschlag.

Diese Reaktionen sind charakteristisch für Glyoxylsäure.

Ausserdem gibt die wässerige Lösung

I. mit Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak

II. entwickelt sich beim Versetzen mit Natronlauge schon in der Kälte Ammoniak, welches sich ausser durch den Geruch auch durch Einwirkung auf Curcumapapier nachweisen liess.

Diese letzten Reaktionen berechtigen zu der Annahme, dass ein Ammoniaksalz vorliegt.

Die nach dem Verdampfen des Wassers zurückbleibenden Krystallkrusten bestehen also wohl zum Teil aus glyoxylsaurem Ammoniak. Reine Glyoxylsäure daraus zu gewinnen, ist mir nicht gelungen.

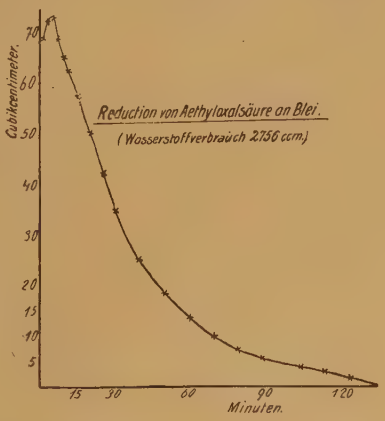
Reduktion von Äthyloxalsäure.

Dieselbe war hergestellt worden nach den Angaben von *Anschütz*[1]) durch Erhitzen sorgfältig entwässerter Oxalsäure mit absolutem Alkohol auf 135°. Hierauf wird nach dem Erkalten von unveränderter ausgeschiedener Oxalsäure abgegossen und aus dem Ölbad, dessen Temperatur nicht über 140° steigen soll bei stark vermindertem Druck destilliert. Durch

[1]) B. 16, 2412.

noch mehrmaliges Destillieren bei vermindertem Druck wird die gebildete Äthyloxalsäure gereinigt. Der Siedepunkt betrug 115° bei 15 mm Druck.

1 g der so gewonnenen Äthyloxalsäure wurde in 20 ccm 60 %iger Schwefelsäure gelöst und im *Tafel*schen Reduktionsapparat mit 2,4 Ampère reduziert. Die Kathode war aus Blei von 16 mm Durchmesser. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung zwischen 10°—15° gehalten. Der maximale Nutzeffekt betrug 43,6 Prozent, der tatsächliche Wasserstoffverbrauch 2756 ccm. Auf 1 Molekül würden 3 Atome Wasserstoff verbraucht werden, denn es berechnen sich hierfür 2837 ccm.



Ein Bild des Reduktionsverlaufes gibt beistehende Kurve des Wasserstoffverbrauches.

b) Reduktion anderer Dikarbonsäuren.

Nach dem Verlauf der Reduktion bei Oxalsäure war anzunehmen, dass sich auch die Homologen der Oxalsäure durch elektrolytisch erzeugten Wasserstoff würden reduzieren lassen.

Es sei zunächst die Malonsäure betrachtet. Ich versuchte dieselbe an Bleikathoden von 16 mm Durchmesser zu reduzieren. Sowohl bei Anwendung von 50 %iger Schwefelsäure als auch bei Benützung von

20 %iger Schwefelsäure als Lösungsmittel ist die Reduzierbarkeit nur sehr gering. Der Nutzeffekt beträgt in der 3 Minute nur 9 Prozent, fällt sehr rasch, so dass nach 30 Minuten kein Wasserstoffverbrauch mehr wahrgenommen wird.

Auch der Versuch Malonsäure an Quecksilberkathoden zu reduzieren, war nicht von Erfolg begleitet.

Bei der Bernsteinsäure trat ebenfalls weder an Blei- noch an Quecksilberkathoden Reduktion ein.

Eine dem Oxamäthan analoge Verbindung, der Methylester des Halbamids der Bernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CO—NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ CH_2 - COOC_2H_5, \end{array}$$

der ebenfalls der elektrolytischen Reduktion unterworfen wurde, zeigte auch nur sehr geringe Reduzierbarkeit.

Nach diesen erfolglosen Versuchen mit Dikarbonsäuren versprach ich mir von den Dioxydikarbonsäuren mehr Erfolg und versuchte die Weinsäure zu reduzieren. Es waren jedoch die Resultate sowohl an Blei, wie an Quecksilber ebenfalls negativ.

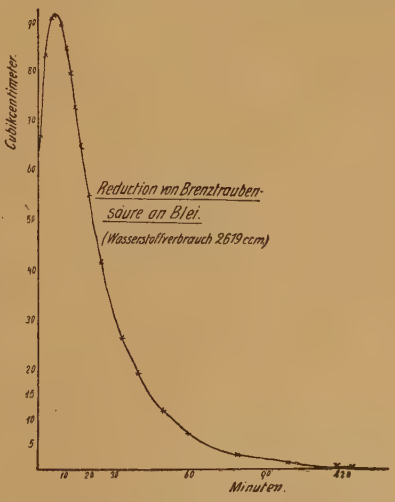
c) Reduktion von Brenztraubensäure.

Die Brenztraubensäure wird durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, z. B. aus Zink und Salzsäure entwickelt, oder durch Natriumamalgam zu α Milchsäure reduziert. Es wäre möglich gewesen, dass durch Einwirkung von elektrolytischem Wasser-

stoff die Reduktion von Brenztraubensäure so verlaufen würde, dass sich ein Aldehyd von der Formel

$$CH_3—CHOH—C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$$

also Milchsäurealdehyd hätte bilden können. Es wurde deshalb versucht, diese Säure nach der *Tafel*schen Reduktionsmethode zu reduzieren. Dass sich diese Säureausgezeichnet reduzieren liess, ersieht man aus der Kurve des Wasserstoffverbrauchs. Jedoch wurden auf 1 Molekül Brenztraubensäure nur 2 Atome Wasserstoff verbraucht und ich konnte aus dem Reaktionsprodukt ausschliesslich Milchsäure isolieren, welche ja auch bei der Reduktion mit andern Reduktionsmitteln entsteht.



Zur Anwendung gelangte ein Gramm Brenztraubensäure (hergestellt durch Destillation eines Gemisches von Weinsäure und Kaliumbisulfat), welches in 20 ccm 20%iger Schwefelsäure gelöst war.

Anodenflüssigkeit war 30%ige Schwefelsäure. Kathode aus Blei hatte 16 mm Durchmesser. Die angewandte Stromstärke betrug 2,4 Ampère.

Der maximale Nutzeffekt war 52,1 Prozent. Der tatsächliche Wasserstoffverbrauch betrug 2619 ccm.

Berechnet waren für 2 Atome Wasserstoff pro Molekül 2546 ccm. — Ammoniakalische Silberlösung wurde von der Reduktionsflüssigkeit nach Entfernung der Schwefelsäure nicht reduziert.

Identifizierung des Reduktionsprodukts von Brenztraubensäure.

Zu diesem Zweck wurden 5 g Substanz, die in 20 ccm 20%iger Schwefelsäure gelöst waren, unter den im Vorangehenden angegebenen Bedingungen reduziert. Die Schwefelsäure wurde durch Auställen mit Baryumkarbonat und Barythydrat genau entfernt.

Um einen Anhaltspunkt zu bekommen, wieviel Milchsäure entstanden ist, wurde die vorhandene Flüssigkeitsmenge gemessen und ein Teil davon mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert. Die Gesamtflüssigkeitsmenge betrug 315 ccm, hiervon wurden 38 ccm titriert. Verbrauch an $\frac{n}{10}$ NaOH betrug 36,6 ccm. Diese entsprechen 0,3294 g Milchsäure, welche somit in den titrierten 38 ccm enthalten sein müssen. In der Gesamtflüssigkeit wären demnach 2,73 g Milchsäure. Theoretisch müssten aus 5 g Brenztraubensäure 5,1 g Milshsäure entstehen. Die Ausbeute an Milchsäure betrug also 53,5 Prozent der Theorie.

Die wässerige Milchsäurelösung wurde hierauf durch Neutralisieren mit Zinkkarbonat und Erhitzen in Zinklaktat übergeführt und zur Identifizierung desselben als milchsaures Zink der Krystallwassergehalt und das Zink bestimmt. In 0,7004 g Zinklaktat

wurden 0,1280 g Krystallwasser konstatiert. Es entspricht das 18,28 Prozent Krystallwasser. Theoretisch berechnen sich für die Formel:

$$(CH_3CHOHCOO)_2\,Zn + 3\,H_2O$$

18,18 Prozent Wasser.

Die Zinkbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Aus 0,2773 g wasserfreier Substanz wurden erhalten 0,0928 g ZnO.

Gefunden: 26,85 % Zn

Berechnet für $C_6H_{10}O_6Zn$ 26,83 % Zn.

Diese Bestimmungen liefern den Beweis, dass bei der Reduktion von Brenztraubensäure mittelst elektrolytischen Wasserstoffs in schwefelsaurer Lösung Milchsäure entstanden ist.

II. Reduktion von Säureestern.

a) Nicht reduzierbare Ester.

Wie schon bemerkt wurde, lassen sich der Essigester, der Cyanessigester und der Phenylessigester nicht reduzieren.

Zu 1 g destilliertem **Essigester** wurde 4 g 50 %ige Schwefelsäure gegeben und mit Alkohol auf ein Volumen von 20 ccm aufgefüllt. Diese Lösung wurde in der elektrolytischen Zelle einer Stromstärke von 2,4 Amp. ausgesetzt. Kathode: Blei, 16 mm Durchmesser. Anodenflüssigkeit: 50 %ige Schwefelsäure. Reduktion fand keine statt.

Der **Cyanessigester** wurde sowohl in wässeriger 60 %iger Schwefelsäure, wie auch in verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure zu reduzieren versucht unter Anwendung von Bleikathoden. Reduktion war

keine wahrnehmbar, auch dann nicht, wenn während des Versuches die Kathode durch eine andere ersetzt wird.

Dieses Wechseln der Kathode hat den Zweck, die zu reduzierende Substanz von Spuren verunreinigender Metalle zu befreien. Die Metalle schlagen sich zu Anfang auf der schwammigen Bleischicht der Kathode nieder und werden durch Auswechseln derselben entfernt [1]).

Die Reduktion des **Phenylessigesters,** der sich wie die beiden vorigen auch nicht reduzieren lässt, wurde an verschiedenen Metallen und unter verschiedenen Bedingungen versucht.

1. *an Blei:* Durchmesser der Kathode 16 mm. 3 g Substanz mit 4 g 50 % iger Schwefelsäure und Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt Stromstärke 2,4 Amp. Auch nach Auswechseln der Kathode ist keine Reduktion wahrnehmbar.

2. *an Quecksilber:* In diesem Falle wurde in den Kathodenraum 10 % ige wässerige Schwefelsäure gebracht und 1 g Ester zugegeben. Derselbe löst sich nur zum geringsten Teil in der wässerigen Schwefelsäure. Es wurde erwartet, dass trotz der Schwerlöslichkeit Reduktion eintrete, da ja die Oxalsäure, die auch ungelöst in den Kathodenraum gebracht worden, reduziert worden war. Der Phenylessigester liess sich jedoch auf diese Weise nicht reduzieren.

3. *an Nickel:* Substanz war gelöst wie bei dem Versuch an Bleikathode. Die übrigen Bedingungen

---

[1]) B. 33, 2209.

waren auch die gleichen wie bei jenem Versuch. Als Kathode diente im einen Falle eine Nickelkathode von 10 mm Durchmesser, in einem zweiten Falle die gleiche Kathode, die jedoch mit einer schwammigen Nickelschicht überzogen war. In beiden Fällen trat keine Reduktion ein.

b) Schlecht reduzierbare Ester.

Ameisensäureester.

1 g desselben wurde in 50 %iger wässeriger Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst und mit 2,4 Ampère reduziert. Kathode: Blei von 16 mm Durchmesser.

Der höchste Nutzeffekt betrug 13,6 Prozent, der höchste Wasserstoffverbrauch 22 ccm berechnet für 1 Minute 10 g. 760 mm 0°. Der Wasserstoffverbrauch nahm sehr rasch ab. Theoretisch waren für 2 Atome Wasserstoff pro Molekül 3040 ccm berechnet; tatsächlich verbraucht wurden nur 1005 ccm.

Die Reduktion in verdünnt alkoholischer Schwefelsäure hatte einen ähnlichen Verlauf, nur war der Wasserstoffverbrauch bei derselben noch etwas geringer.

Der Weinsäureester,

der in 60 %iger wässeriger Schwefelsäure gelöst war, wurde an Blei von 16 mm Durchmesser reduziert.

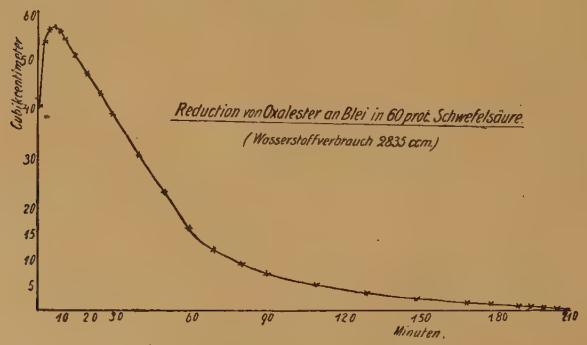
Maximaler Nutzeffekt betrug 11,1 Prozent, der höchste Wasserstoffverbrauch 20 ccm. Derselbe nimmt sehr rasch ab; nach 33 Minuten war kein Wasserstoffverbrauch mehr wahrnehmbar.

c) Gut reduzierbare Ester.

1. Dikarbonsäureester.

Von Dikarbonsäureestern wäre zunächst der *Oxalester* zu erwähnen. Derselbe wurde an Bleikathoden in wässeriger Schwefelsäure und in verdünnt alkoholischer Schwefelsäure reduziert.

In 60 %iger Schwefelsäure wurden 1,5 g Oxalester zu 20 ccm gelöst. Die Anodenflüssigkeit war 50 %ige Schwefelsäure. Kathodendurchmesser 16 mm, die Stromstärke 2,4 Ampère. Temperatur wurde durch Eiskühlung auf 7^0—10^0 gehalten. Maximaler Nutzeffekt 51,4 Prozent. Für 4 Atome Wasserstoff pro Molekül waren 3089 ccm berechnet, tatsächlich verbraucht wurden 2835 ccm.



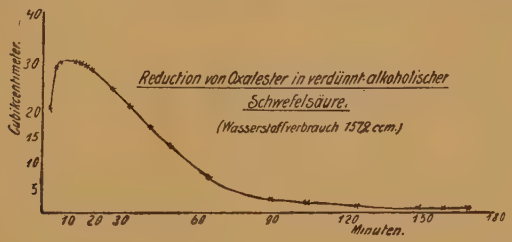
Bei einem Versuch, bei dem 70 %ige wässerige Schwefelsäure als Lösungsmittel verwandt wurde, entsprach der Wasserstoffverbrauch ebenfalls ziemlich genau 4 Atomen.

Ganz anders jedoch verlief die Reduktion bei Anwendung von verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure.

Zu 5 g Ester wurden 4 g 50%ige Schwefelsäure zugegeben und mit Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt. Die anderen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie beim Versuch in 60%iger Schwefelsäure.

Der höchste Nutzeffekt beträgt in diesem Falle 91,5 Prozent. Er wird 5 Minuten nach Beginn der Reduktion erreicht und bleibt 10 Minuten auf gleicher Höhe, um dann ziemlich langsam zu fallen.

Während der tatsächliche Wasserstoffverbrauch in wässeriger Schwefelsäure 4 Atomen entspricht, beträgt er in verdünnt alkoholischer Schwefelsäure

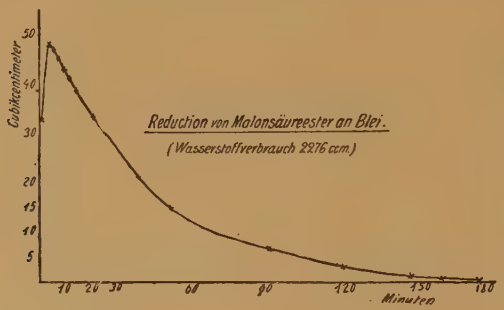


1572 ccm. Es würden in diesem Falle pro Molekül 2 Atome Wasserstoff verbraucht werden, denn theoretisch entsprechen 2 Atomen 1545 ccm.

Während die Reduktionsflüssigkeit des Oxalesters, der in 60%iger Schwefelsäure gelöst war, ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierte, reduziert die alkoholische Reduktionsflüssigkeit dieselbe sehr stark. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mit Baryumkarbonat und Barythydrat genau entfernt und die Flüssigkeit bei 14 mm und 40°—45° eingedampft. Es hinterblieb ein zäher schwach gelblich gefärbter Syrup; seine wässerige Lösung reagierte auf Lakmus sauer und reduzierte ammoniakalische Silberlösung sehr stark. Mit Kalk-

wasser im Überschuss versetzt, entsteht ein weisser Niederschlag. Diese Reaktionen lassen den Schluss zu, dass der Syrup zum grössten Teil aus Glyoxylsäure bestand. Vermutlich hatte sich bei der Reduktion des Oxalesters Glyoxylsäureester gebildet und dieser war während der Dauer der Reduktion zu Glyoxylsäure verseift worden.

Malonsäureester wurde in 60%iger Schwefelsäure reduziert. — Angewandt wurde 1 g. Derselbe wurde mit 60%iger Säure zu 20 ccm gelöst. Kathode

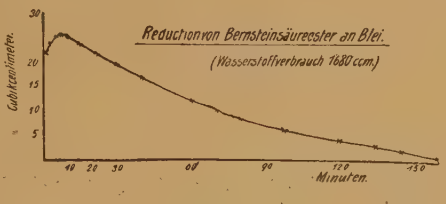


bestand aus Blei von 16 mm Durchmesser. Temperatur wurde durch Eiskühlung auf 8^0—15^0 erhalten. Höchster Nutzeffekt 28,4 Prozent. Der tatsächliche Wasserstoffverbrauch betrug 2276 ccm. Berechnet waren für 4 Atome 2793 ccm. Er entsprach in diesem Falle ungefähr 3 Atomen. Bei anderen Versuchen stimmte der Wasserstoffverbrauch allerdings mehr mit der für 4 Atome berechneten überein; bei wieder anderen lag er näher bei der für 2 Atome berechneten Menge. Woher diese Schwankungen rührten konnte ich nicht ergründen, jedenfalls aber ist eine Abnahme der Reduktionsfähigkeit gegenüber dem

Oxalester ersichtlich. Dieselbe kann lediglich dem Umstand zugeschrieben werden, dass die beiden Karboxäthylgruppen nicht in direkter Verbindung mit einander stehen, sondern durch eine CH_2-gruppe getrennt sind.

Der *Bernsteinsäureäthylester* wurde ebenso wie der Oxalester und der Malonsäureester in 60%iger Schwefelsäure der Reduktion unterworfen. Und zwar waren 2 g Ester gelöst worden. Die übrigen Bedingungen waren die gleichen wie beim Malonsäureester.

Der höchste Nutzeffekt betrug 29,2 Prozent. (Derjenige beim Malonsäureester 28,4 Prozent, es ist aber dabei zu berücksichtigen, dass bei der Reduktion von Malonsäureester nur 1 g gelöst war,



während sich beim Bernsteinsäureester 2 g in Lösung befanden). Der höchste Wasserstoffverbrauch für 10 g Substanz 1 Minute 760 mm 0° war 25 ccm, während derselbe beim Malonsäureester 47,9 ccm betrug. Es ist mithin eine weitere Abnahme der Reduktionsfähigkeit im Vergleich zum Malonsäureester zu konstatieren. Man kann hieraus schliessen, dass bei Eintritt zweier CH_2-gruppen zwischen die beiden Carboxäthylgruppen die Reduktionsfähigkeit geringer wird als bei Gegenwart einer einzigen, trennenden CH_2-gruppe. Die Reduktionsfähigkeit nimmt also ab mit der Entfernung der beiden Karboxäthylgruppen von einander.

Der tatsächliche Wasserstoffverbrauch bei der Reduktion des Bernsteinsäureesters beträgt 1680 ccm, was 3 Atomen, wofür 1823 ccm berechnet wurden, entsprechen würde.

Eigentümlich war das Verhalten des Bernsteinsäureesters beim Versuch ihn in verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure zu reduzieren. 4 g Ester wurden mit 4 g 50 % iger Schwefelsäure versetzt und mit Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt. Es war unter diesen Bedingungen absolut keine Reduktion wahrnehmbar.

2. Reduktion von Acetessigester, Oxalessigester und Benzoylessigester.

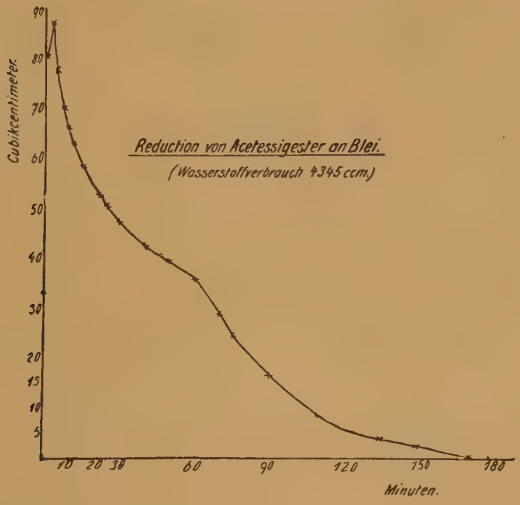
Der *Acetessigester* liess sich gut reduzieren. 1 g desselben wurde in 20 ccm 60 % iger Schwefelsäure gelöst. Anodenflüssigkeit war 50 prozentige Schwefelsäure. Kathode: Blei von 16 mm Durchmesser. Stromstärke 2,4 Ampère. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung unter 10^0 gehalten. Der höchste Nutzeffekt betrug 53,6 Prozent, der höchste Wasserstoffverbrauch war 87,4 ccm pro 10 g Subst., 1 Minute 760 mm und 0^0. Tatsächlicher Wasserstoffverbrauch betrug 4345 ccm, was der für 6 Atome berechneten Menge, 4635 ccm, ungefähr entsprechen würde.

Damit wäre ein Einwand, dass in diesem Falle die Reduktion nur an der Ketongruppe angriffe, widerlegt; denn zur Reduktion derselben würden, da dieselbe stets, wie *Tafel* nachgewiesen hat, zu einer CH – OH-gruppe reduziert wird, nur 2 Wasserstoffatome erforderlich sein. Es müssen also die

übrigen Wasserstoffatome die Karboxäthylgruppe angreifen.

Die Acetylgruppe verleiht also der Karboxäthylgruppe Reduzierbarkeit.

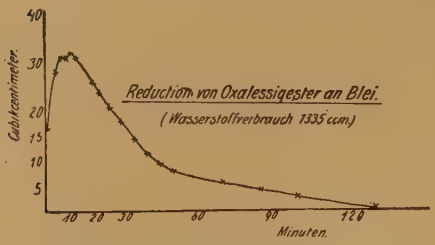
Der *Oxalessigester.* 2 g desselben wurden in 70 %iger Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst. Anodenflüssigkeit 50 %ige Schwefelsäure. Kathode: Blei



präpariert 16 mm Durchmesser. Höchster Nutzeffekt 37,7 Prozent. Der tatsächliche Wasserstoffverbrauch 1335 ccm würde mit dem für 2 Atome berechneten (1189) ungefähr übereinstimmen.

Es kann angenommen werden, dass in diesem Falle die Wasserstoffatome die Ketongruppe reduzieren. Es wäre damit allerdings nur bewiesen, dass die Ketongruppe leichter angegriffen wird wie die Karboxäthylgruppe.

Das Gleiche gilt vom *Benzoylessigester*. 2 g desselben wurden mit 5 g 50%iger Schwefelsäure versetzt und mit Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt. Die übrigen Bedingungen waren genau wie beim Oxalessigester.



Der höchste Nutzeffekt betrug 39 Prozent, der höchste Wasserstoffverbrauch 39,9 ccm pro Minute für 10 g Substanz, 760 mm und 0°.

Tatsächlicher Verbrauch an Wasserstoff wurden 966 ccm gefunden; für 2 Atome pro Molekül berechneten sich 1164 ccm.

3. Reduktion von Karbonsäureestern mit Kohlenstoffdoppelbindung.

a) Maleïnsäureester.

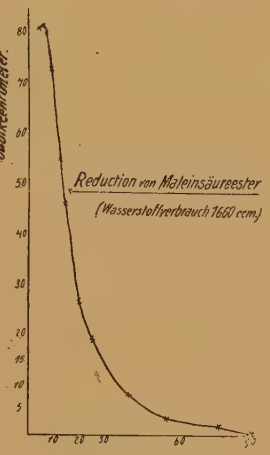
Hergestellt war der Ester worden, nach der Veresterungsmethode von E. *Fischer*[1]) durch längeres Kochen von Maleïnsäure mit Alkohol und konz.

[1]) B. 28, 3252.

Schwefelsäure. Nach Zusatz von Wasser und Neutralisieren mit Natriumkarbonat fällt der Ester aus und kann mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert werden.

1 g des Maleïnsäureesters unter Zugabe von 4 g 50%iger Schwefelsäure mit Alkohol zu 20 ccm gelöst. Anodenflüssigkeit: 50%ige Schwefelsäure. Kathode: Blei präpariert 16mm Durchmesser. Stromstärke 2,4 Ampère.

Höchster Nutzeffekt 46,1 Prozent. Tatsächlicher Wasserstoffverbrauch 1560 ccm. Berechnet wurden für zwei Atome Wasserstoff pro Molekül 1298 ccm.



Bestimmung des Reduktionsproduktes von Maleïnsäureester.

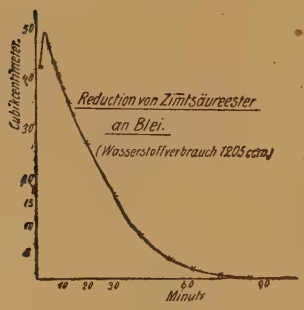
Die Reduktionsflüssigkeit wurde mit 50 ccm Eiswasser verdünnt. Es fällt daraufhin aus der alkoholisch-schwefelsauren Lösung nichts aus. Hierauf wurde der Alkohol und die Hälfte des Wassers abdestilliert. Nach dem Erkalten krystallisierten aus der Flüssigkeit weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 180° aus. Der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure ist 182°; es dürfte sich mithin um diese handeln.

Bei der Reduktion des Maleïnsäureesters erfolgt also lediglich Addition von Wasserstoff unter Auflösen der Doppelbindung, indem der Maleïnsäure-

ester in die entsprechende gesättigte Verbindung übergeht. Dass nach Bildung des Bernsteinsäureesters die Reduktion aufhört, wird daraus erklärlich, dass Bernsteinsäureester, wie schon früher erwähnt, in verdünnt alkoholischer Schwefelsäure nicht reduzierbar ist.

b) Zimmtsäureester.

Beim Zimmtsäureester wurde das gleiche Resultat erzielt, wie beim Maleïnsäureester; auch bei ihm erfolgt blosse Addition von Wasserstoff unter Auflösung der Kohlenstoffdoppelbindung. Es bildet sich aus ihm Hydrozimmtsäureester.



2 g des, nach der *Fischer*schen Methode durch Erhitzen von Zimmtsäure-Alkohol und Schwefelsäure hergestellten, Esters wurden in Alkohol unter Zusatz von 4 g 50 %iger Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst.

Anodenflüssigkeit: 50 %-ige Schwefelsäure. Kathode: Blei präpariert 16 mm Durchmesser. Stromstärke 2,4 Ampère. Höchster Nutzeffekt 57,5 Prozent. Tatsächlicher Wasserstoffverbrauch betrug 1205 ccm, während für 2 Atome 1269 ccm berechnet waren.

Dass nach Addition der Wasserstoffatome nicht doch noch Reduktion der Karboxäthylgruppe erfolgt, ist ein Beweis dafür, dass der Benzolkern nur in direkter Verbindung mit der Karboxäthylgruppe Reduzierbarkeit erzeugt. (Beim Benzoësäureester erfolgt Reduktion, wie aus Folgendem ersichtlich.)

Der Beweis, dass nur der direkt mit der Karboxäthylgruppe verbundene Benzolkern Reduzierbarkeit verleiht, ist ja auch schon dadurch geliefert, dass sich der Phenylessigester nicht reduzieren lässt.

Identifizierung des Reduktionsproduktes als Hydrozimmtsäureester.

Die Reduktionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, worauf sich ein Öl abscheidet. Dieses wurde mit Äther aufgenommen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Bei Destillieren zeigt es den Siedepunkt 145°, der mit demjenigen des Hydrozimmtsäureesters identisch ist.

4. Reduktion von Cyanameisensäureester.

Der Cyanameisensäureester war hergestellt worden nach Angaben von *Weddige*[1]) aus Oxamäthan und Phosphorpentoxyd.

Zur Reduktion wurde 1 g Ester in Alkohol unter Zusatz von 4 g 50%iger Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst. Anodenflüssigkeit war 30%ige Schwefelsäure. Stromstärke 2,4 Ampère. Kathode präpariertes Blei von 16 mm Durchmesser.

Der maximale Nutzeffekt betrug 71,9 Prozent. Tatsächlicher Wasserstoffverbrauch war 2083 ccm gegen 2256 ccm berechneter Menge für 2 Atome.

Die Reduktionsflüssigkeit reduzierte ammoniakalische Silberlösung und roch sehr stark nach Blausäure.

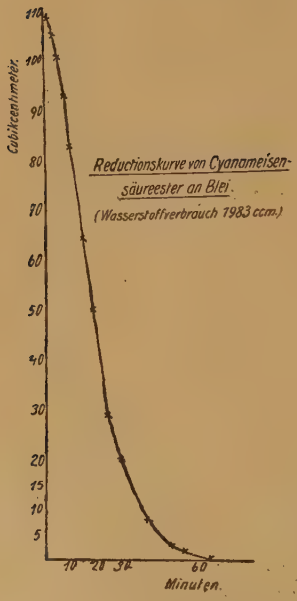
---

[1]) Journal f. praktische Chemie **10**, 207.

Es wurde ein Teil der Flüssigkeit destilliert und das bis 95° Übergehende aufgefangen. In dieser alkoholisch wässerigen Lösung waren reichliche Mengen Blausäure nachweisbar.

Beim Cyanameisensäureester ist also mit der Reduktion eine Spaltung des Moleküls in Blausäure und Ameisensäureester verbunden.

5. Reduktion von Benzoësäureestern.



Während bei den vorigen Estern, denjenigen mit Doppelbindung und dem Cyanameisensäureester, der elektrolytische Wasserstoff die Karboxäthylgruppe nicht angreift, zeigten die Benzoësäureester wieder starke Reduzierbarkeit.

Die Reduktion derselben verläuft in verdünnt-alkoholischer Schwefelsäure sowohl an Blei und Cadmiumkathoden sehr gut. An Quecksilber sind sie weniger gut reduzierbar wie an Blei. An Zinnkathoden erfolgt keine Reduktion.

Die Reduzierbarkeit der Benzoësäureester liefert den Beweis, dass der Benzolkern in direkter Verbindung mit der Karboxäthylgruppe, dieser Reduzierbarkeit verleiht.

Zu 2 g Ester wurden 4 g 50%ige Schwefelsäure gegeben und mit Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt.

Anodenflüssigkeit: 50 %ige Schwefelsäure. Stromstärke 2,4 Ampère. Kathode: Blei präpariert 16 mm Durchmesser. Temperatur wurde durch Eis Kochsalzgemisch unter 20° gehalten. Nutzeffekt 71,7 %. Tatsächlicher Wasserstoffverbrauch bei verschiedenen Versuchen:

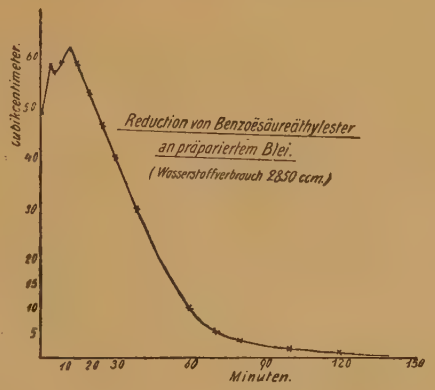
1. 2850 ccm 2. 3022 ccm 3. 2964 ccm

während die Formel

$$C_9H_{10}O_2 + 4H = C_9H_{12}O + H_2O$$

3006 ccm Wasserstoff beanspruchen würde. Der Wasserstoffverbrauch entspricht also 4 Atomen.

Beim Versuch an Cadmiumkathoden wurden 4 g Substanz gelöst und unter den nämlichen Bedingungen elektrolysiert wie beim Versuch an Bleikathoden. Der Kathodendurchmesser betrug 10 mm.

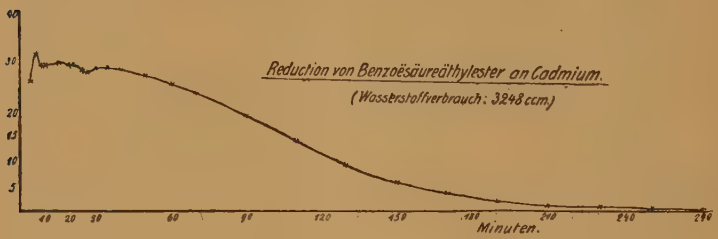


Höchster Nutzeffekt war 51,5 Prozent, der tatsächliche Wasserstoffverbrauch 3248 ccm statt 3006 ccm der Theorie. Der Reduktionsverlauf an Cadmium ist aus der Kurve des Wasserstoffverbrauches ersichtlich.

Durch Professor *Tafel* war ferner konstatiert worden, dass Metallsalze die Reduktion an Bleikathoden hemmen oder ganz verhindern können,

je nach der Art und Menge der verunreinigenden Metalle. Namentlich fand Professor *Tafel,* dass das Platin einen sehr ungünstigen Einfluss auf die Reduktion ausübt. Schon ganz geringe Mengen dieses Metalles sind im Stande die Reduktion zu verhindern.

Ich untersuchte, ob Platin auf die Reduktion von Benzoësäureester auch diesen ungünstigen Einfluss habe. Zu diesem Zwecke brachte ich, nachdem die Reduktion eingeleitet und 25 Minuten im Gange war, eine verdünnte Lösung von Platinchlorid, die eine Menge von 0,025 mg Platin enthielt, in den



Kathodenraum. Es war ein sofortiges Abnehmen des Wasserstoffverbrauches wahrnehmbar. Während in der 25. Minute noch 47 ccm Wasserstoff verbraucht wurden, sank derselbe in der zweiten Minute nach dem Platinzusatz auf 1,9 ccm und 13 Minuten nach dem Platinzusatz hatte die Reduktion vollständig aufgehört.

Reduktion von Benzoësäureester in grösserem Masstab.

In einen Bleibecher von 89 mm Höhe und 130 mm Weite wurde eine poröse Zelle von 75 mm Durchmesser gestellt. In den Bleibecher wurden 60 g

Benzoësäureäthylester, die in Alkohol unter Zusatz von 40 g 50%iger Schwefelsäure zu 200 ccm gelöst waren, gebracht und mit 20 Ampère 6½ Stunden reduziert. Der Becher wurde in Eis-Kochsalzgemisch eingehängt und durch die Anode, welche aus einer Bleiröhre bestand und in der porösen Zelle stand, wurde Wasser geleitet. Auf diese Weise liess sich die Temperatur bequem unter 20° halten.

Zu der Reduktionsflüssigkeit wurden nach Beendigung der Reduktion 300 ccm Wasser gefügt, worauf sich ein schwach gelbliches Öl ausschied. Es wurde mit Äther extrahiert und nach dem Abdestillieren auf 150° erhitzt. Das zurückbleibende Öl wurde 3 Stunden lang mit der doppelten Menge starker alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, um noch vorhandenen Benzoësäureester zu verseifen. Es wird Wasser zugesetzt und das sich ausscheidende Öl mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. 30 g gingen bei 187°—189° über. Für Äthylbenzyläther gibt *Cannizzaro* den Siedepunkt 185° an.

Die Analyse ergab:

0,0990 g Subst. 0,2889 g CO_2 0,0801 g H_2O

0,0935 g Subst. 0,2728 g CO_2 0,0731 g H_2O

$C_9H_{12}O$	Ber.	79,4 C.	8,8 H.
	Gef.	79,59 C.	9,07 H.
		79,34 C.	8,76 H.

Die Reduktion ist also nach der Gleichung

$$C_9H_{10}O_2 + 4\,H = C_9H_{12}O + H_2O$$

verlaufen.

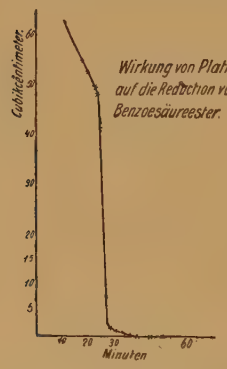
Reduktion von Benzoësäuremethylester.

a) im geschlossenen Apparat.

4 g Ester mit 4 g 50 %iger Schwefelsäure und Methylalkohol zu 20 ccm gelöst. Anodenflüssigkeit 30 %ige Schwefelsäure. Kathode präpariertes Blei von 16 mm Durchmesser. Höchster Nutzeffekt 94,5 %. Tatsächlicher Wasserstoffverbrauch 3685 ccm. Für 4 Atome ergab die Theorie 3428 ccm.

b) in grösserem Masstabe.

Um das Reduktionsprodukt isolieren zu können, wurde die Reduktion von Benzoësäuremethylester im Grossen unter analogen Bedingungen ausgeführt, wie im geschlossenen Apparat.



26 g Substanz unter Zusatz von 30 g 50 %iger Schwefelsäure mit Methylalkohol zu 150 ccm gelöst. Mit 18 Amp. 3 1/2 Stunden elektrolysiert. Temperat. 8°—20°. Als Kathode diente ein Bleibecher. Die Anordnung des Reduktionsapparates war ähnlich der für Benzoësäureäthylester beschriebenen.

Die Reduktionsflüssigkeit wurde mit Wasser versetzt und das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen. Alles bis 120° übergehende wurde abdestilliert und der Rückstand 3 Stunden mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Das auf Wasserzusatz sich ausscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Ich erhielt 9 g eines bei

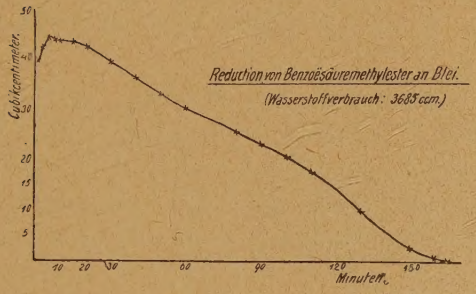
169° siedenden Öles, dasselbe bestand aus Methylbenzyläther.

Die Analyse desselben ergab aus

0,1240 g Sbst. 0,3561 g CO_2 0,0912 g H_2O

$C_8H_{10}O$ Ber. C: 78,7 % H 8,2 %

Gef. C: 78,32 % H 8,25 %.



6. Reduktion von Phtalsäureester.

5 g Ester wurden mit 4 g 50 %iger Schwefelsäure und Alkohol zu 20 ccm gelöst und mit 2,4 Ampère reduciert. Der tatsächliche Wasserstoffverbrauch entsprach 4 Atomen. Die Reduktionsflüssigkeit reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Auf Zusatz von Wasser fiel aus der Reduktionsflüssigkeit ein Öl aus, welches Reduktionsvermögen zeigte.

Bei einem Versuch mit grösserer Menge erhielt ich aus 20 g Ester 6 g des Öles. Dasselbe lässt sich im Vakuum destillieren und geht bei einem Druck von 14 mm zwischen 145°—150° über.

Werden 5 g des Öles mit 50 ccm 10 %igem alkoholischem Kali versetzt, so tritt Braunfärbung und schwache Selbsterwärmung ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt nach einigen Minuten

Krystallabscheidung und bald darauf erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther wurden die Krystalle in wenig heissem Wasser gelöst und heisser Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation zugesetzt. Nach dem Erkalten im Exsiekator wurden die Krystalle abgesaugt. Menge des entstandenen Kalisalzes 1,35 g. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Wasser.

Die Krystalle wurden in wenig Wasser gelöst und Salzsäure zugegeben. Es fallen Krystalle aus, die sich aus heissem Wasser umkrystallisieren lassen. Die wässerige Lösung derselben reagiert sauer und wirkt auf ammoniakalische Silberlösung nicht reduzierend.

Die Analyse liess keinen Schluss auf die entstandene Säure zu. Jedenfalls sind bei der Reduktion mehrere Körper entstanden, die sich auf diese Weise nicht trennen lassen.

Lebenslauf.

Ich, Johann Peter Gustav Friederichs, protestantischer Konfession, bin geboren am 14. Februar 1879 zu Frankfurt a. Main als Sohn des dortigen Kaufmanns Johann Georg Friederichs und seiner Frau Alwine geborene Bach. Mein Vater war später Fabrikteilhaber in Erlangen und ist jetzt Privatier in Würzburg.

Die Schule besuchte ich vom Frühjahre 1885 an in Frankfurt a. Main und von Oktober 1885 ab in Erlangen, wohin ich mit meinen Eltern inzwischen übergesiedelt war. Im Oktober 1888 trat ich in das Gymnasium in Erlangen ein, welches ich im Juli 1897 absolvierte.

Im Herbste 1897 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen, an welcher Hochschule ich bis zum Herbste 1899 verblieb. Vom 1. April 1898—1. April 1899 diente ich als Einjähriger beim k. b. 19. Infanterie-Regiment Erlangen.

Im Winter-Semester 1899 bezog ich die Universität Leipzig, wo ich bis zum Sommersemester 1902 meine Studien fortsetzte. Im April 1902 bestand ich das anorganische Verbandsexamen bei Geheimrat Professor *Wislicenus* in Leipzig.

Im Sommer-Semester 1902 bezog ich die Universität Würzburg und bestand im Januar 1903 das organische Verbandsexamen bei Professor *Hantzsch*.

Meine Lehrer während meiner Studienzeit waren:

1. in Erlangen.

Herr Professor Dr. *Busch*,
„ „ „ *Fischer*,

Herr Professor Dr. *Lenk*,
„ „ „ *Pechnel-Lösche*,
„ „ „ *Reess*,
„ Privatdozent Dr. *Spuler*,
„ Professor Dr. *Simon*,
„ „ „ *Wiedemann*.

2. in Leipzig.

Herr Professor Dr. *Beckmann*,
„ „ „ *Rassow*,
„ „ „ *Weddige*,
„ „ „ *Wislicenus*.

3. in Würzburg.

Herr Professor Dr. *Beckenkamp*,
„ „ „ *Chroust*,
„ „ „ *Hantzsch*,
„ Privatdozent Dr. *Ley*,
„ Professor Dr. *Manchot*,
„ „ „ *Medicus*,
„ „ „ *Petsch*.
„ Privatdozent Dr. *Reitzenstein*,
„ Professor Dr. *Schell*,
„ „ „ *Tafel*,
„ „ „ *Wien*.

Nach Beendigung meiner Doktorarbeit, welche ich im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg unter Herrn Professor *Tafel* angefertigt hatte, erhielt ich am 1. November 1904 die Stelle als Assistent für Chemie an der k. forstlichen Hochschule in Aschaffenburg.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt allen meinen hochverehrten Herren Universitätslehrern für ihre Mühewaltung und die mir erteilten Lehren meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Das mündliche Doktorexamen bestand ich am 9. Mai 1905.